

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-067847

(43)Date of publication of application : 03.03.2000

(51)Int.Cl.

H01M 2/34

H01M 2/10

H01M 10/04

H01M 10/36

H01M 10/40

(21)Application number : 10-238092 (71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 25.08.1998 (72)Inventor : HONBOU HIDETOSHI
TAKEUCHI SEIJI
MURANAKA TADASHI

(54) SECONDARY BATTERY AND ASSEMBLED BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery having a battery structure having high safety by constituting the battery such that a positive electrode, a negative electrode and an electrode group disposed between the positive electrode and the negative electrode through a separator, wound around it through a center pin and stored in a battery outer can or an outer container have a melting material melting at a specific temperature in the center pin of a collector portion of the positive electrode or the negative electrode.

SOLUTION: A positive electrode, a negative electrode and an electrode group disposed between the positive electrode and the negative electrode through a separator are stored in a battery outer can or an outer container. A collector portion to which a melting material having an electrical insulation is mounted has a spring contact structure or a pressure valve structure. In the case where a battery temperature rises to a range of 70-200° C due to a self-exothermic, the melting material melts, the spring or the pressure valve of the connector portion is operated by a volume change of the melting material, an electrical contact point becomes a closed circuit state and an electric conduction of the positive electrode or the negative electrode is shielded. Then, the spring contacting point structure and the melting material are provided in the center pin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-67847

(P2000-67847A)

(43) 公開日 平成12年3月3日 (2000.3.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M	2/34	H 0 1 M	A 5 H 0 2 0
	2/10		E 5 H 0 2 2
	10/04		W 5 H 0 2 8
	10/36		5 H 0 2 9
	10/40		Z
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-238092

(22) 出願日 平成10年8月25日 (1998.8.25)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 本棒 英利

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 武内 滯士

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100068504

弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

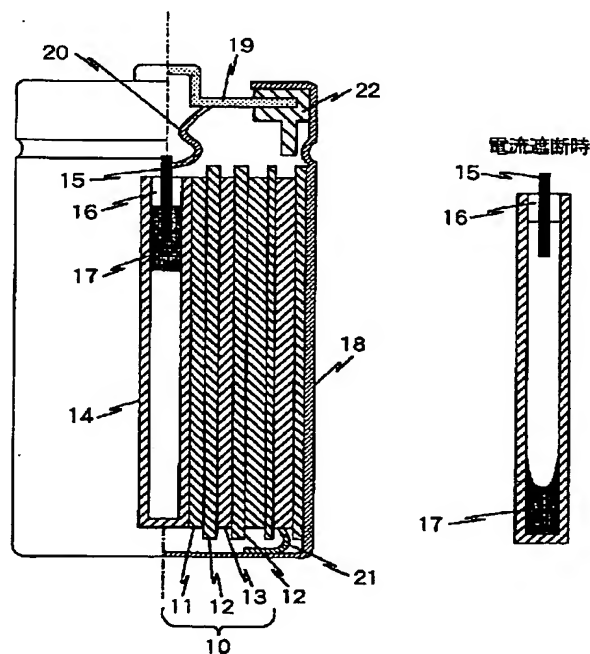
(54) 【発明の名称】 二次電池及び組電池

(57) 【要約】

【課題】 安全性の高い電池構造を有する高エネルギー二次電池を提供する。

【解決手段】 正極あるいは負極の集電部に低融点材料が取付けられ、電池の自己発熱により電池温度が所定の範囲となった場合、熔融材料が溶解することによって、前記正極あるいは負極の電氣的導通を遮断することを特徴とする二次電池。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】正極と負極及び、前記正極と負極の間にセパレータを介して配置され構成される電極群が、センターピンを介して巻回され、電池外装缶あるいは外装容器内に収められ、前記正極あるいは負極の集電部のセンターピン内に所定温度で溶解する溶融材料を有することを特徴とする二次電池。

【請求項 2】請求項 1 において、電池の自己発熱により電池温度が 70～200℃の範囲となった場合、該温度範囲で前記溶融材料が溶解することによって、前記正極あるいは負極の電氣的導通を遮断することを特徴とする二次電池。

【請求項 3】正極と負極及び、前記正極と負極の間にセパレータを介して配置され構成される電極群が、電池外装缶あるいは外装容器内に収められた二次電池において、正極あるいは負極集電部がバネ接点構造を有し、所定温度で溶解する溶融材料が前記バネ接点構造を電氣的に閉回路状態で固定して、前記溶融材料が電気絶縁性であることを特徴とする二次電池。

【請求項 4】請求項 3 において、前記バネ接点構造と前記溶融材料がセンターピン内に設けられたことを特徴とする二次電池。

【請求項 5】正極と負極及び、前記正極と負極の間にセパレータを介して配置され構成される電極群が、電池外装缶あるいは外装容器内に収められた二次電池において、電気絶縁性の溶融材料が取付けられる前記集電部がバネ接点構造あるいは圧力弁構造を有し、電池温度が 70～200℃に上昇した際、前記溶融材料が溶解しその際の前記溶解材料の体積変化によって、前記集電部のバネあるいは圧力弁を作動させ、電氣的接点を閉回路状態とし、前記正極あるいは負極の電氣的導通を遮断することを特徴とする二次電池。

【請求項 6】正極と負極及び、前記正極と負極の間にセパレータを介して配置され構成される電極群が、電池外装缶あるいは外装容器内に収められた二次電池において、電池温度が 70～200℃に上昇し前記溶融材料が溶解して前記集電部の電氣的接点を閉回路状態とし、前記正極あるいは負極の電氣的導通を遮断した後、電池温度が低下した場合、前記集電部の電氣的接点を再び閉回路状態に復帰することを特徴とする二次電池。

【請求項 7】正極と負極及び、前記正極と負極の間にセパレータを介して配置され構成される電極群が、電池外装缶あるいは外装容器内に収められた二次電池において、少なくとも 2 種類以上の溶融材料が集電部分に取付けられ、電池の温度上昇が所定温度 (T) に満たない場合、前記溶融材料の中でより低温で溶解する材料が溶解して電氣的導通を遮断し、その後、電池温度が低下した場合は前記集電部の電氣的接点を再び閉回路状態に復帰し、一方、電池の温度上昇が所定温度 (T) を超えた場合は、前記溶融材料の中で高温で溶解する材料が溶解

し、再び電池温度が低下した場合も、前記集電部の電氣的接点を閉回路状態のままとし、電池が使用できなくなることとを特徴とする二次電池。

【請求項 8】前記の所定温度 T が 70～100℃の範囲であることを特徴とする請求項 7 記載の二次電池。

【請求項 9】正極及び負極端子以外に、所定の温度範囲で溶解する材料が取付けられた電流電圧端子が二次電池に設けられ、電池温度が該温度範囲に上昇した際、該溶融材料が溶解して該電流電圧端子が電氣的に絶縁され、このことを検知することによって二次電池への通電を停止することを特徴とする二次電池システム。

【請求項 10】請求項 1 乃至請求項 8 のいずれかにおいて、溶融材料がニュートン合金、ローゼ合金、ウッド合金あるいはリボウィツ合金等のビスマス基合金あるいはパラフィンであることを特徴とする二次電池。

【請求項 11】請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか記載の二次電池を複数個を有する組電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は二次電池、特に、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等の電源に用いるに好適な、高エネルギー密度の二次電池、とりわけリチウム二次電池に関わる。

【0002】

【従来の技術】電池を搭載する機器の充電回路が故障することが原因で、電池の充電終止が検知されずに過充電状態に陥る恐れがある。電池が過充電となった場合は、電池内部で電解液の分解反応が起こり内圧が上昇したり、電池温度が上昇するなどして、電池が破裂することや発火するなど事故を引き起こす可能性がある。

【0003】このような事故を防ぐため、電池に内圧開放弁を備え、所定の圧力より内圧が上昇した場合、開放弁が働き発生ガスを電池外部へ放出し、電池の破裂を防止することがニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池やリチウムイオン電池で行われている。また、特開平 4-328279 号公報記載のように、リチウムイオン電池では、温度が上昇すると電気抵抗が増加する PTC 素子を有する保護素子を備え、電池温度が上昇した場合に通電電流を減衰させ電池の発火、破裂を防止する工夫が施されている。また、特開平 6-203827 号公報記載のように、非水電解液電池の電極体の巻芯空間部に温度ヒューズを配置し、過充電や短絡による破裂を防止している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ポータブル機器の駆動電源として利用されている二次電池には、さらなる高エネルギー密度が要求される一方で、電気自動車や深夜電力の電力貯蔵等の電源システムへ応用するための大型二次電池の開発が期待されている。しかし、このような高エネルギー密度あるいは大型の二次電池の十分な安全性を確保するためには、従来技術のみでは不十分であると

考えられる。その理由として、安全弁の動作圧力あるいはPTC素子抵抗のばらつきによって、信頼性が低下してしまうことが挙げられるためである。ポータブル機器に使用される小型電池では充電エネルギーが限られるため、安全機能に多少のばらつきを有していても、安全機能が作動すれば事故を防ぐことが可能である。しかしながら、高エネルギー密度あるいは大型の二次電池の場合は、これらのばらつきによって電流遮断のタイミングが多少でも遅延することによって、大きな事故が引き起こる確率が高くなると考えられる。また、前述の温度ヒューズを用いる場合、電気容器内で温度ヒューズのための大きな容積が必要とされるという課題がある。

【0005】本発明の目的は、安全性の高い電池構造を有する二次電池を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の特徴は、正極と負極及び、前記正極と負極の間にセパレータを介して配置され構成される電極群が、センターピンを介して巻回され、電池外装缶あるいは外装容器内に収められ、前記正極あるいは負極の集電部のセンターピン内に所定温度で溶解する溶解材料を有することである。

【0007】本発明のその他の特徴は、電池の自己発熱により電池温度が70～200℃の範囲となった場合、該温度範囲で前記溶解材料が溶解することによって、前記正極あるいは負極の電気的導通を遮断することである。

【0008】本発明のその他の特徴は、正極と負極及び、前記正極と負極の間にセパレータを介して配置され構成される電極群が、電池外装缶あるいは外装容器内に収められた二次電池において、正極あるいは負極集電部がバネ接点構造を有し、所定温度で溶解する溶解材料が前記バネ接点構造を電気的に閉回路状態で固定して、前記溶解材料が電気絶縁性であることである。

【0009】本発明のその他の特徴は、前記バネ接点構造と前記溶解材料がセンターピン内に設けられたことである。

【0010】本発明のその他の特徴は、正極と負極及び、前記正極と負極の間にセパレータを介して配置され構成される電極群が、電池外装缶あるいは外装容器内に収められた二次電池において、電気絶縁性の溶解材料が取付けられる前記集電部がバネ接点構造あるいは圧力弁構造を有し、電池温度が70～200℃に上昇した際、前記溶解材料が溶解しその際の前記溶解材料の体積変化によって、前記集電部のバネあるいは圧力弁を作動させ、電気的接点を閉回路状態とし、前記正極あるいは負極の電気的導通を遮断することである。

【0011】本発明のその他の特徴は、正極と負極及び、前記正極と負極の間にセパレータを介して配置され構成される電極群が、電池外装缶あるいは外装容器内に収められた二次電池において、電池温度が70～200

℃に上昇し前記溶解材料が溶解して前記集電部の電気的接点を閉回路状態とし、前記正極あるいは負極の電気的導通を遮断した後、電池温度が低下した場合、前記集電部の電気的接点を再び閉回路状態に復帰することである。

【0012】本発明のその他の特徴は、正極と負極及び、前記正極と負極の間にセパレータを介して配置され構成される電極群が、電池外装缶あるいは外装容器内に収められた二次電池において、少なくとも2種類以上の溶解材料が集電部分に取付けられ、電池の温度上昇が所定温度(T)に満たない場合、前記溶解材料の中でより低温で溶解する材料が溶解して電気的導通を遮断し、その後、電池温度が低下した場合は前記集電部の電気的接点を再び閉回路状態に復帰し、一方、電池の温度上昇が所定温度(T)を超えた場合は、前記溶解材料の中で高温で溶解する材料が溶解し、再び電池温度が低下した場合も、前記集電部の電気的接点を閉回路状態のままとし、電池が使用できなくなることである。

【0013】本発明のその他の特徴は、前記の所定温度Tが70～100℃の範囲であることである。

【0014】本発明のその他の特徴は、正極及び負極端子以外に、所定の温度範囲で溶解する材料が取付けられた電流電圧端子が二次電池に設けられ、電池温度が該温度範囲に上昇した際、該溶解材料が溶解して該電流電圧端子が電気的に絶縁され、このことを検知することによって二次電池への通電を停止することである。

【0015】本発明のその他の特徴は、溶解材料がニュートン合金、ローゼ合金、ウッド合金あるいはリポウィッ合金等のビスマス基合金あるいはパラフィンであることである。

【0016】本発明のその他の特徴は、前記二次電池を複数個を有する組電池である。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の二次電池は、正極と負極及び、前記正極と負極の間にセパレータを介して配置され構成される電極群が、電池外装缶あるいは外装容器内に収められた二次電池において、少なくとも前記正極あるいは負極の集電部に低融点材料を取付けて、電池発熱により電池温度が70～200℃の範囲となった場合、該温度範囲で前記溶解材料が溶解することによって、前記正極あるいは負極の電気的導通を遮断することを特徴とする。

【0018】このような電池構成とする理由は、以下に示す検討結果によるものである。すなわち、過充電時の電池の温度及び内圧変化を分析した結果、まず、電池の温度上昇が起こり、これに追従して内圧上昇が起こることが示された。従って、電池温度の変化を検知し、危険な温度にまで電池温度が上昇した場合、電流を遮断することによって過充電を停止することが、最も信頼性の高い方法と考えられる。一方、温度を検知する手段として

熔融材料を用い、所定の融点で過充電の電流遮断を行う方法は、従来方法に比べ全くばらつきのない信頼性の高いものと言える。そこで、熔融材料を正極あるいは負極の集電部分の接点に取付け、温度上昇時に熔融材料が溶け接点を開放し電流遮断を行う方法は、PTC素子を用いる方法に比べより確実な方法と言える。また、PTC素子では、抵抗が大きく増加しても微弱電流が継続的に通電されるため過充電が完全に停止するわけではないが、本発明の構成では接点部分が開放されるため過充電は完全に停止させることができ、この面でも安全性が高いと言える。

【0019】ここで、リチウム二次電池では、過充電により電池温度が70～200℃の範囲まで上昇すると、発火、破裂に至る可能性が高くなるため、少なくともこの温度範囲で電流遮断を行い過充電を停止することが必要である。そのため、熔融材料の融点をこの範囲とすることが望ましい。

【0020】さらに、電池温度は電池缶表面より内部の方が高いため、前記の熔融材料は電池缶の内部に具備することが望ましく、さらに、中心部分に配置することが最も望ましい。

【0021】熔融材料を取付ける方法は以下のような方式が挙げられる。熔融材料を取付ける正極あるいは負極集電部をバネ接点の構造とし、バネ部分の電氣的接点が閉回路状態となるように熔融材料で固定して、正極あるいは負極の導通を保持する。電池温度が70～200℃に上昇した際、熔融材料が溶解して、集電部のバネ部分の電氣的接点が閉回路状態となり、正極あるいは負極の電氣的導通を遮断し、過充電を停止することができる。

【0022】また、熔融材料に導電性を有する材料、例えば低融点合金を選択し、集電部の一部を熔融材料に置き換える方法も本発明の一つである。正極あるいは負極の集電部分を導電性の熔融材料で置き換え、正常な充放電では導通を保持し、電池温度が70～200℃に上昇した際、熔融材料が溶解して集電部分が断線して、正極あるいは負極の電氣的導通を遮断することができる。

【0023】別の方法として、固体から液体となる時に体積変化が生ずる性質を応用することができる。熔融材料が取付けられる集電部をバネ接点構造あるいは圧力弁構造として、電池温度が70～200℃に上昇した際、熔融材料が溶解しその時の体積変化によって、集電部のバネあるいは圧力弁を作動させ、電氣的接点を閉回路状態として、正極あるいは負極の電氣的導通を遮断することができる。本方式は、従来方法の過充電時の分解ガスによって圧力弁を作動させる方法より、圧力変化を予め予測することができるため、より信頼性の高い構成とすることができる。また、本方式とした場合、電池温度が低下した場合には、熔融材料が液体から固体に変化して、集電部の電氣的接点を再び閉回路状態に復帰することができる。従って、電池温度が低下して電池が安全な状態と

なったとき、再び電池を使用することが可能である。

【0024】さらに、少なくとも融点の異なる2種類以上の熔融材料を集電部分に取付け、復帰型、非復帰型の2つの電氣接点を直列接続することによって、ある所定温度より電池の温度上昇が小さい場合は、復帰型の接点のみが作動し電池温度が低下すると再び電池が使用でき、逆に電池の温度上昇が大きい場合には、非復帰型の接点までが作動する構成として電池が使用できなくなるようにすることが可能である。このような構成とする理由は、電池の温度上昇が著しい場合は、電池が破損している恐れがあり、再度、電池を使用することを避けるためである。また、電池を再度使用するかどうかの判断基準となる上記の所定温度は70～100℃の範囲である。これは、この範囲を超える温度上昇が起こった電池では、著しく電池性能が劣るか、若しくは、破損している可能性があるためである。

【0025】ここで、上述とは別に、正極及び負極端子以外の電流電圧端子を二次電池に設け、70～200℃の範囲で溶解する材料をこの電流電圧端子に取付ける方法が挙げられる。電池温度が上昇した際、熔融材料が溶解して該電流電圧端子が電氣的に絶縁されるため、外部からこのことを検知することによって、これまでに述べた方法と同じように、二次電池への過充電通電を停止することができる。例えば、複数の電池を組電池として使用する場合、各電池に設けられた上述の電流電圧端子と抵抗を直列接続しすることによって、正常状態ではある電圧信号を検知しており、ここで、いずれかの電池が温度上昇し電流端子部分の熔融材料が溶解した場合には正常な電圧信号ではなくなるため、これによって過充電の停止を行うことができる。

【0026】本発明で用いる熔融材料としては、100℃付近の低温から溶解するニュートン合金、ローゼ合金、ウッド合金あるいはリボウィッチ合金等のビスマス合金やパラフィン等が挙げられる。パラフィンは分子量によって融点を変化させることが可能であり、過充電時の電流遮断の温度を望ましい温度に選択することができる。

【0027】また、本発明の二次電池の中で、正極及び負極にリチウムイオンを可逆的に吸蔵放出できる材料を用いたリチウム二次電池において、上述の安全機能を装備することによって安全性が大きく改善されることが示されており、リチウム二次電池に本発明の安全機能を備えることが特に望ましい。

【0028】上記リチウム二次電池の正極活物質としては、化学式が $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiCo_{1-a}Ni_{1-a}O_2$ 、 $LiMn_{1-a}Ni_{1-a}O_2$ 、 $LiBa_{1-a}Ni_{1-a}O_2$ 、 $LiAl_{1-a}Ni_{1-a}O_2$ 、 $LiMg_{1-a}Co_{1-a}Ni_{1-a}O_2$ 、 $LiAl_{1-a}Mg_{1-a}Co_{1-a}Ni_{1-a}O_2$ 、 $LiMn_{1-a}Mg_{1-a}Co_{1-a}Ni_{1-a}O_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ (但し a は $0.001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.5$)

の範囲)等で示される化合物の少なくともいずれかを含む場合、負極活物質としては黒鉛、コークス等の炭素材料を含む場合が充放電の可逆性に優れ、かつ高エネルギー密度のリチウム二次電池が実現できる。

【0029】また、電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメトキシエタンの少なくとも1種類以上を溶媒、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 の少なくとも1種類以上を電解質として含むことが、電解液の電気伝導度が高く望ましい。

【0030】さらに、複数の電池によって構成される組電池に、本発明のリチウム二次電池を使用することによって、安全性の高い電源システムが提供できる。正極あるいは負極集電部分に溶融材料を備えた二次電池を用いた組電池では、個々の電池が過充電時に電流遮断が行われるシステムとなっているため、過充電時の発火、破裂などの事故を回避することができる。また、同様に正極あるいは負極以外の電流電圧端子を設けこれに溶融材料を取付けた電池構成により、同様に過充電の電流遮断を行うことができる。これは、先に述べたように、電池温度が上昇した際、溶融材料が溶解して該電流電圧端子が電氣的に絶縁されるため、外部からこのことを検知することによって、二次電池への過充電通電を停止するものである。例えば、複数個の電池を組電池として使用する場合、各電池に設けられた上述の電流電圧端子と抵抗を直列接続することによって、正常状態ではある電圧信号を検知しており、ここで、いずれかの電池が温度上昇し電流端子部分の溶融材料が溶解した場合には正常な電圧信号ではなくなるため、これによって過充電の停止を行うことができる。

【0031】このような組電池を用いた電源システムはポータブル機器の用途のみならず、電気自動車や電力貯蔵装置に使用することが、過充電により発生する事故を防ぐことが可能であり、最も適している。

【0032】次に、本発明の一実施例であるリチウム二次電池について図面を参照し説明するが、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではない。

【0033】実施例1

図1は、本発明による一実施例のリチウム二次電池を示す図である。図1の左欄は電池容器の一部断面を示し、図1の右欄は電流遮断時のセンターピン14部分を示したものである。

【0034】図1において、電極群10は、正極11、セパレータ12、負極13、セパレータ12の順で積層し、円筒形状に捲回して作製した。ここで、正極11はA1製のセンターピン14に直接巻き付け電氣的に接続した。センターピン14の上部にはA1線15が絶縁リ

ング16を介して取付けられて、センターピン14は密封されている。さらに、センターピンの内側のA1線15には、融点が70℃のウッド合金17が取付けられ、ウッド合金17を介してセンターピン14の内部で、正極11とA1線15が電氣的に接続されている。ここで、電解液によりウッド合金17が溶解するのを防ぐため、センターピン14を密封している。この電極群を電池缶18に収め、電池蓋19に正極リード線20によってA1線15を接続し、電池缶18に負極13に取付けられた負極タブ21を介して電氣的に接続している。電池缶18と電池蓋19との間はガスケット22により封止される。

【0035】ここで、正極11及び負極13は以下のようにして作製した。正極活物質として LiCoO_2 、導電助剤として黒鉛粉末、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を重量比88%、7%、5%の割合で配合し、これに溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加え、正極合剤を調製した。この正極合剤を20μmのA1箔の両面に塗布、NMP乾燥後、ロールプレス成形してフィルム状の正極11を作製した。一方、負極活物質として黒鉛粉末、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を重量比90%、10%の割合で配合し、これに溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加え、負極合剤を調製した。この負極合剤を18μmのCu箔の両面に塗布、NMP乾燥後、ロールプレス成形してフィルム状の負極13を作製した。セパレータ12としてはポリエチレン製の微孔膜を用いた。電解液としては、体積比が1:1のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒及び LiPF_6 の電解質によって調製した濃度が1mol/lの溶液を用いた。

【0036】このリチウム二次電池を用いて、過充電試験を行った。過充電を継続すると、電池温度が上昇し、充電率が4.2V充電終止の充電容量に対し180%の時点で電流が遮断され、発火、破裂には至らなかった。電池を解体してセンターピンを調べたところ、図1の右欄に示すように、ウッド合金17が溶融して、A1線15と正極11が絶縁されていることがわかった。また、電池温度が最も上昇すると考えられるセンターピン14の内部にウッド合金17を配置することが効果的であることが分かった。さらに、同仕様の電池を5本評価した結果、すべての電池が電流遮断によって過充電を停止し発火、破裂には至らなかった。センターピン内に溶融材料を配置したことにより、センターピンにより、局所的な電流集中を防止でき、かつ電池内の容積の効率的な利用が可能となる。

【0037】ウッド合金をニュートン合金、ローゼ合金あるいはリボウィッチ合金に換えて同様に電池を作製し、過充電時の挙動を検討した。その結果、いずれの場合も、これらの溶融材料が、電池温度の上昇によって溶解

し過充電の電流遮断を行い、危険な状態には至らなかった。

【0038】実施例2

図2は、本実施例のリチウム二次電池を示す図である。図1と同様に図2の左欄は電池容器の一部断面を示し、図2の右欄は電流遮断時のセンターピン23部分を示したものである。

【0039】実施例1のセンターピンに取付けられたA1線の部分を、図2に示すように、バネ構造として、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。ここで本実施例のリチウム二次電池のセンターピン部分の詳細を以下に述べる。センターピン23の上部には金属バネ24が絶縁リング25を介して取付けられ、下部には金属リング26を介して同じ金属バネ27が取付けられ、センターピンは密封されている。この状態では金属バネ24及び27は、離れており電気的には接続されていない。そこで、金属バネ24及び27の他端を接触させて、70～200℃で溶解する熔融材料によって固定する。この場合、熔融材料は電気的に絶縁性の材料も用いることが可能であるため、パラフィン28によって金属バネ24及び27の固定して、正極11と金属バネ24及び27を電氣的に接続した。

【0040】このリチウム二次電池を用いて、実施例1と同様に過充電試験を行った。過充電を継続すると、電池温度が上昇し、充電率が4.2V充電終止の充電容量に対し170%の時点で電流が遮断され、発火、破裂には至らなかった。電池を解体してセンターピンを調べた。図2の右欄に示すように、パラフィン28が熔融して、金属バネ24及び27が離れて、正極11が絶縁されていることがわかった。

【0041】熔融材料として用いたパラフィンを導電性のウッド合金、ニュートン合金、ローゼ合金、リボウィッ合金に換えて同様に電池を作製し、過充電時の挙動を検討した。その結果、いずれの場合も、これらの熔融材料が、電池温度の上昇によって溶解し過充電の電流遮断を行い、危険な状態には至らなかった。さらに、同仕様の電池を5本評価した結果、すべての電池が電流遮断によって過充電を停止し発火、破裂には至らなかった。

【0042】実施例3

図3は、本発明による一実施例のリチウム二次電池を示す図である。図3の左欄は電池容器の一部断面を示し、図3の右欄は電流遮断時のセンターピン29部分を示したものである。

【0043】実施例1あるいは実施例2のセンターピンに取付けられた電気接点の部分を、図3に示すように、圧力弁構造として熔融材料が溶解する際の体積変化によって電流遮断ができる構成とし、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。ここで本実施例のリチウム二次電池のセンターピン部分の詳細を以下に述べる。センターピン29の内部には開口部分のある金属製ディ

スク30が取付けられている。また、センターピン29の上部に絶縁リング31を介して金属の薄板でできた圧力弁32が取付けられており、圧力弁32からセンターピンの外部へ金属線33が伸びている。さらに、金属製ディスク30と圧力弁32は機械的に接触し導通しており、金属製ディスク30及び圧力弁32を介して正極11は金属線33に電氣的接続している。ここで、圧力弁32の下部の空間部分34にはパラフィン35を充填している。そこで、電池温度が上昇すると、空間部分34に充填したパラフィン35が溶解し液体へ変化することによって、パラフィン35の体積が膨張し、金属製ディスク30の開口部より溶解したパラフィン35が圧力弁32を押し上げて、金属製ディスク30と圧力弁32の接触が途絶え、電流遮断ができる。

【0044】このリチウム二次電池を用いて、実施例1と同様に過充電試験を行った。過充電を継続すると、電池温度が上昇し、充電率が4.2V充電終止の充電容量に対し180%の時点で電流が遮断され、発火、破裂には至らなかった。さらに、同仕様の電池を5本評価した結果、すべての電池が電流遮断によって過充電を停止し発火、破裂には至らなかった。

【0045】また、本方式では、電池温度が低下すると充填したパラフィン35が固化し体積が減少するため、圧力弁32が金属製ディスク30と接触するため、電池温度低下後は再度電池を使用することができる。

【0046】実施例4

図4は、本発明による一実施例のリチウム二次電池を示す図である。図4の左欄は電池容器の一部断面を示し、図4の右欄は電流遮断時のセンターピン36部分を示したものである。

【0047】実施例1及び実施例3のそれぞれのセンターピンに取付けられた電気接点の部分組み合わせて、図4に示すような構成とした。すなわち、実施例1の電気接点に熔融材料が取付けられ、これが溶解すると電流が遮断される非復帰型の遮断スイッチと、実施例3の圧力弁構造を有し熔融材料が溶解する際の体積変化によって電流遮断ができる電流遮断スイッチを組み合わせることによって、実施例1と同様にリチウム二次電池を作製した。ここで、本実施例のリチウム二次電池のセンターピン36部分の詳細を以下に述べる。

【0048】センターピン36の上部には絶縁リング37を介して金属の薄板でできた圧力弁38が取付けられている。さらに、圧力弁38の内側にはA1線39が絶縁リング40を介して取付けられて、圧力弁38とA1線39との間には、融点が95℃のニュートン合金41が取付けられている。一方、センターピン36の内部には開口部分のある金属製ディスク42が取付けられている。金属製ディスク42及び圧力弁38は機械的に接触しており、正極11から金属製ディスク42、圧力弁38、ニュートン合金41、A1線39へと電氣的に接続

している。また、圧力弁38の下部の空間部分には80℃で溶融するパラフィン43を充填している。

【0049】従って、本構成のリチウム二次電池は電池温度が80℃以上に上昇すると、まず、センターピン36の空間部分に充填したパラフィン43が溶解する。パラフィン43が液体へ変化することによって体積が膨張し、金属製ディスク42の開口部からパラフィン43が圧力弁38を押し上げることによって、金属製ディスク42と圧力弁38の接触が途絶えるため電流遮断が行える。電池温度が低下するとパラフィン43が固化し体積が減少するため、圧力弁38が戻り金属製ディスク42と接触して再度電池を使用することができる。

【0050】しかし、電池温度が95℃以上上昇すると、ニュートン合金41が溶融するため、圧力弁38とA1線39との電氣的接続が途絶える。この場合は電池温度が低下しても元の状態に復帰しないため、電池を再度使用することはできない。

【0051】このリチウム二次電池を用いて、実施例1と同様に過充電試験を行った。過充電を継続すると、電池温度が上昇し、充電率が4.2V充電終止の充電容量に対し180%の時点で電流が遮断され、発火、破裂には至らなかった。この時の電池の最高温度は81℃であった。さらに、同仕様の電池を5本評価した結果、すべての電池が電流遮断によって過充電を停止し発火、破裂には至らなかった。

【0052】また、電池温度が常温まで低下すると再度電池を使用することができた。

【0053】実施例5

大型電池では電極が長くなり電気抵抗増加を防ぐため、電極に複数の集電タブを設ける必要がある。そこで、実施例1では、正極をセンターピンに巻き付けて電氣的導通を得たが、ここでは、正極タブよりセンターピンへ電氣的に接続する方式に変更して、実施例1と同様にリチウム二次電池を作成した。

【0054】図5は、本実施例のリチウム二次電池を示す図である。図5の左欄は電池容器の一部断面を示す。電極群10の正極11及び負極13にはそれぞれ複数本の正極タブ44及び負極タブ45が取付けられている。ここで、センターピン46は、実施例1と同様に、上部にはA1線47が絶縁リング48を介して取付けられ、さらに、センターピン46の内側のA1線47には、融点が70℃のウッド合金49が取付けられている。センターピン46の下部はねじこみとなっており、すべての正極タブ44はセンターピン46の下部にねじ止めされ、従って、センターピン46の内部で、正極11とA1線47はウッド合金49を介して電氣的に接続されている。また、電池蓋50には、正極端子51及び負極端子52が設けられており、正極端子51には正極リード線20が、負極端子52にはすべての負極タブ45が取付けられている。ここで、電池蓋50に取付けられた、

正極端子51及び負極端子52の位置は特に限定しない。

【0055】この大型リチウム二次電池を用いて、実施例1と同様に過充電試験を行った。過充電を継続すると、電池温度が上昇し、充電率が4.2V充電終止の充電容量に対し175%の時点で電流が遮断され、発火、破裂には至らなかった。さらに、同仕様の電池を5本評価した結果、すべての電池が電流遮断によって過充電を停止し発火、破裂には至らなかった。

10 【0056】実施例6

実施例1において作製したリチウム二次電池を5本直列接続した組電池を過充電試験した。その結果、過充電を継続すると、電池温度が上昇し、充電率が21V充電終止の組電池充電容量に対し180%の時点で電流が遮断され、発火、破裂には至らなかった。

【0057】実施例7

図6は、本実施例の大型リチウム二次電池の電池容器の断面を示したものである。

【0058】図6に示す大型リチウム二次電池を作成した。本実施例での電極、セパレータ、電解液は実施例1と同様である。以下に本実施例の詳細を示す。電池の上下に電池蓋53、54を設け、図6に示すように、正極端子55、負極端子56、電流電圧端子57が設けられている。正極端子55には正極に取付けられたすべての正極タブ58が接続されている。一方、負極端子56には負極に取付けられたすべての負極タブ59が接続されている。また、上下の電池蓋53、54の電流電圧端子57の一方には、実施例1において用いたセンターピンのA1線15を接続し、もう一方にはセンターピンの外管より設けたリード線60を接続した。ここで作製したリチウム二次電池を5本直列接続した組電池（図示しない。）を構成した。また、各電池の電流電圧端子57を直列接続し充電回路（図示しない。）以外で導通検知装置（図示しない。）により、導通を検知し、断線となった場合、充電を停止する制御を行った。

【0059】本実施例の組電池によって過充電試験した結果、過充電を継続すると、電池温度が上昇し、充電率が21V充電終止の組電池充電容量に対し170%の時点で電流が遮断され、発火、破裂には至らなかった。

40 【0060】比較例1

実施例1において、本発明の安全機能を果たす熔融材料を持たない比較例の電池5本によって過充電試験を実施した。その結果、5本中1本が破裂した。

【0061】以上のほかに、本明細書に開示される特徴としては、例えば、

1. 正極と負極及び、前記正極と負極の間にセパレータを介して配置され構成される電極群が、電池外装缶あるいは外装容器内に収められた二次電池において、少なくとも前記正極あるいは負極の集電部に低融点材料が取付けられ、電池の自己発熱により電池温度が70～200

℃の範囲となった場合、該温度範囲で前記溶融材料が溶解することによって、前記正極あるいは負極の電氣的導通を遮断することを特徴とする二次電池。

【0062】2. 前記溶融材料が、前記外装缶あるいは外装容器の内部に具備することを特徴とする前記1.記載の二次電池。

【0063】3. 前記溶融材料が取付けられる前記集電部がバネ接点構造を有し、前記溶融材料が前記集電部のバネ部分の電氣的接点を閉回路状態で固定して、前記正極あるいは負極の導通を保持し、電池温度が70～200℃に上昇した際、前記溶融材料が溶解して、前記集電部のバネ部分の電氣的接点を閉回路状態とし、前記正極あるいは負極の電氣的導通を遮断することを特徴とする前記1.及び2.記載の二次電池。

【0064】4. 前記溶融材料が導電性を有し、前記集電部の一部が前記溶融材料に置き替わり、前記正極あるいは負極の導通を保持し、電池温度が70～200℃に上昇した際、前記溶融材料が溶解して集電部分が断線して、前記正極あるいは負極の電氣的導通を遮断することを特徴とする前記1.及び2.記載の二次電池。

【0065】5. 前記溶融材料が取付けられる前記集電部がバネ接点構造あるいは圧力弁構造を有し、電池温度が70～200℃に上昇した際、前記溶融材料が溶解し、その際の前記溶解材料の体積変化によって、前記集電部のバネあるいは圧力弁を作動させ、電氣的接点を閉回路状態とし、前記正極あるいは負極の電氣的導通を遮断することを特徴とする前記1.及び2.記載の二次電池。

【0066】6. 電池温度が70～200℃に上昇し前記溶融材料が溶解して前記集電部の電氣的接点を閉回路状態とし、前記正極あるいは負極の電氣的導通を遮断した後、電池温度が低下した場合、前記集電部の電氣的接点を再び閉回路状態に復帰することを特徴とする前記1.及び2.記載の二次電池。

【0067】7. 少なくとも2種類以上の溶融材料が集電部分に取付けられ、電池の温度上昇が70～200℃のある所定温度(T)に満たない場合、前記溶融材料の中でより低温で溶解する材料が溶解して電氣的導通を遮断し、その後、電池温度が低下した場合は前記集電部の電氣的接点を再び閉回路状態に復帰し、一方、電池の温度上昇が70～200℃のある所定温度(T)を超えた場合は、前記溶融材料の中で高温で溶解する材料が溶解し、再び電池温度が低下した場合も、前記集電部の電氣的接点を閉回路状態のままとし、電池が使用できなくなること特徴とする前記1.から6.記載の二次電池。

【0068】8. 前記の所定温度Tが70～100℃の範囲であることを特徴とする前記7.記載の二次電池。

【0069】9. 正極及び負極端子以外に、70～200℃の範囲で溶解する材料が取付けられた電流電圧端子が二次電池に設けられ、電池温度が該温度範囲に上昇し

た際、該溶融材料が溶解して該電流電圧端子が電氣的に絶縁され、このことを検知することによって二次電池への通電を停止することを特徴とする二次電池。

【0070】10. 前記正極及び負極がリチウムイオンを可逆的に吸蔵放出し、かつ、リチウムイオンを含む電解液を具備することを特徴とする前記1.から9.記載の二次電池。

【0071】11. 溶融材料がニュートン合金、ローゼ合金、ウッド合金あるいはリボウィッチ合金等のビスマス基合金であることを特徴とする前記1.～10.記載の二次電池。

【0072】12. 溶融材料がパラフィンであることを特徴とする前記1.～10.記載の二次電池。

【0073】13. 前記1.から10.記載の二次電池の少なくともいずれか複数個を使用したことを特徴とする組電池。

【0074】14. 前記1.から10.記載の二次電池の少なくともいずれか複数個を電気自動車に使用した組電池。

【0075】15. 前記1.から10.記載の二次電池の少なくともいずれか複数個を電力貯蔵装置に使用した組電池。

【0076】がある。

【0077】過充電時における電流遮断が、従来の電池に比べ確実かつ、遮断のタイミングもばらつきが小さく信頼性が高い。そのため、過充電による発火、破裂等の事故を防ぐことが可能であり、安全性の高いリチウム二次電池、とりわけ、大型のリチウム二次電池を実現できる。また、本実施例のリチウム二次電池を用いた組電池も信頼性が高く安全性に優れる。また、本実施例では、センターピンを利用することで、安全装置の空間利用効率が向上するので、安全性の高い電池構造を有する高エネルギー密度の二次電池を提供できる。

【0078】

【発明の効果】本発明によれば、安全性の高い電池構造を有する二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例のリチウム二次電池を示す図である。

【図2】本発明の一実施例のリチウム二次電池を示す図である。

【図3】本発明の一実施例のリチウム二次電池を示す図である。

【図4】本発明の一実施例のリチウム二次電池を示す図である。

【図5】本発明の一実施例のリチウム二次電池を示す図である。

【図6】本発明の一実施例のリチウム二次電池を示す図である。

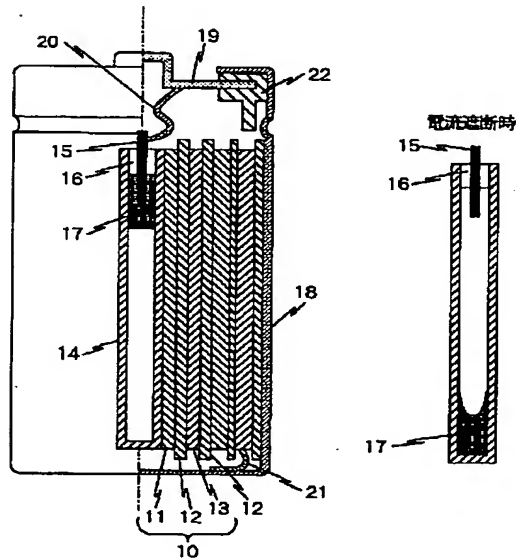
【符号の説明】

15

10…電極群、11…正極、12…セパレータ、13…負極、14、23、29、36、46…センターピン、15、39、47…Al線、16、25、31、37、40、48…絶縁リング、17、49…ウッド合金、18…電池缶、19、50、53、54…電池蓋、20…正極リード線、21、45、59…負極タブ、22…ガ

【図1】

図 1

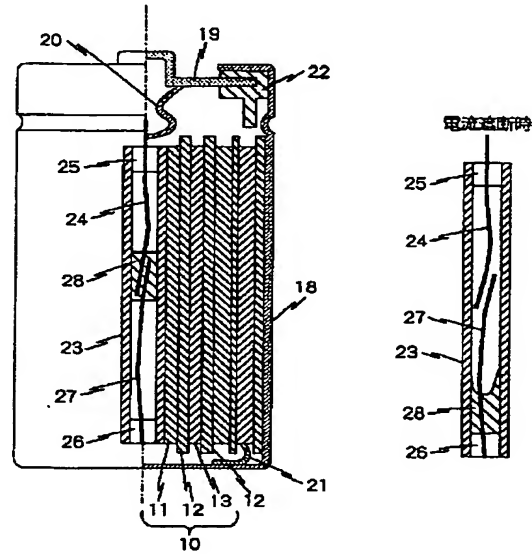


16

スケット、24、27…金属バネ、26…金属リング、28、35、43…パラフィン、30、42…金属製ディスク、32、38…圧力弁、33…金属線、34…空間部分、41…ニュートン合金、44、58…正極タブ、51、55…正極端子、52、56…負極端子、57…電流電圧端子、60…リード線。

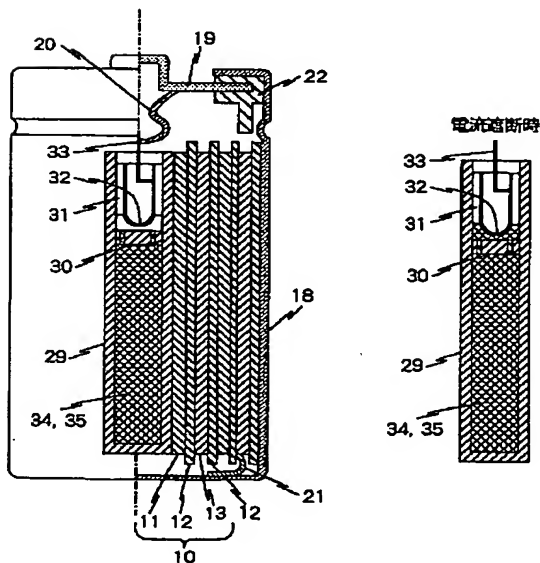
【図2】

図 2



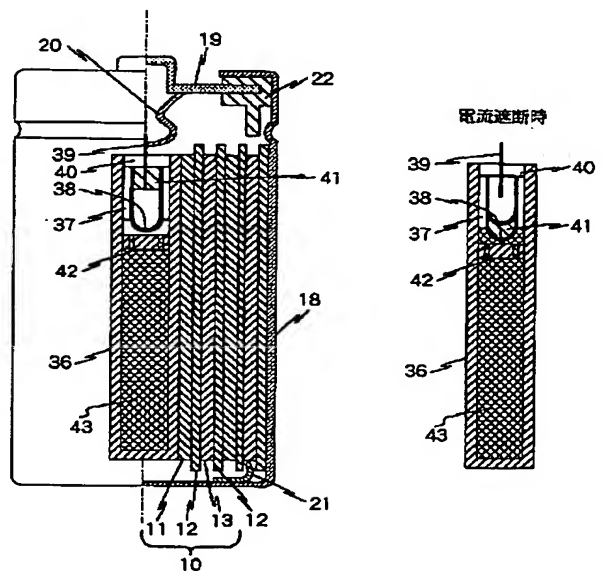
【図3】

図 3



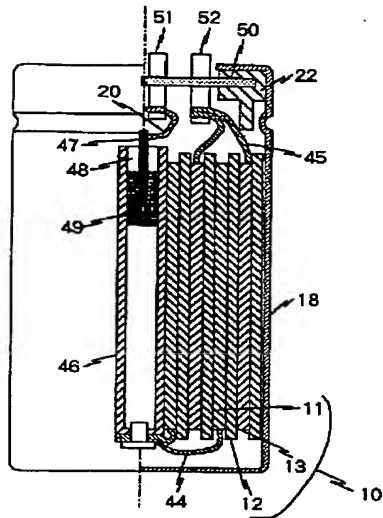
【図4】

図 4



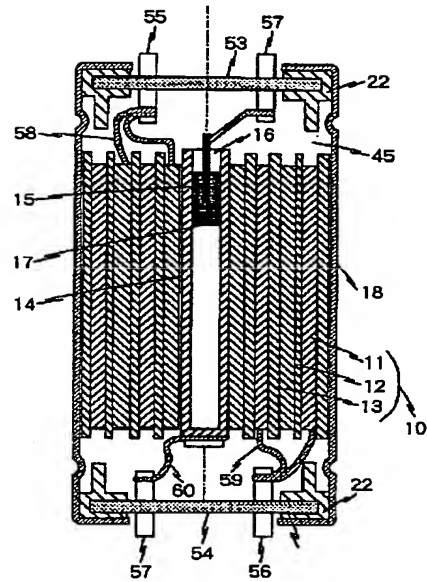
【図 5】

図 5



【図 6】

図 6



フロントページの続き

(72)発明者 村中 廉
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

F ターム (参考) 5H020 AA01 AS06 AS11 AS13 DD13
EE01 EE06
5H022 AA09 CC08 CC12 CC16 EE01
EE06 EE07 KK01
5H028 AA05 BB08 EE01 EE06
5H029 AJ12 AK03 AL06 AL07 AM03
AM04 AM07 BJ02 BJ14 DJ05
EJ01 EJ11 HJ14